

高水素透過性 Ni 基アモルファス/金属ガラスの創製と透過機構の解明

著者	新保 洋一郎
号	52
学位授与番号	3984
URL	http://hdl.handle.net/10097/37700

氏 名	しんぼ よういちろう 新 保 洋 一 郎		
授 与 学 位	博士 (工学)		
学 位 授 与 年 月 日	平成20年3月25日		
学位授与の根拠法規	学位規則第4条第1項		
研究科, 専攻の名称	東北大学大学院工学研究科 (博士課程) 知能デバイス材料学専攻		
学 位 論 文 題 目	高水素透過性 Ni 基アモルファス/金属ガラスの創製と 透過機構の解明		
指 導 教 員	東北大学教授 陳 明偉		
論 文 審 査 委 員	主査 東北大学教授 陳 明偉	東北大学教授 牧野 彰宏	
	東北大学教授 千葉 晶彦		

論 文 内 容 要 旨

本研究では、来るべき水素エネルギー社会に不可欠な材料と目され、開発が急がれている非 Pd 系水素分離膜として、結晶と異なる特異な特性を有することで知られるアモルファス/金属ガラスを適用する可能性を検討するため、高水素透過性能を有する非 Pd 系アモルファス/金属ガラスを創製し、その水素透過機構を解明することを目的とした。透過性能の目標値として、現状水素分離膜としてすでに実用化されている商用 Pd-Ag 合金の水素透過係数を取り上げ、それに匹敵する透過性能を有するアモルファス/金属ガラス材料の探索を試みた。得られた結果および知見を各章毎に以下に要約する。

第1章では、本研究の背景について概略を述べ、その後、本研究の目的を示した。

第2章では、本研究に用いた実験方法について説明した。

第3章では、アモルファス薄帯の代表的な作製方法である単ロール液体急冷法を用いて、Ni をベースとする薄帯を種々作製し、その構造、熱的安定性、粘さを調査した。その結果、Ni-Nb-Zr 系、Ni-Nb-Zr-M 系 (M=Al, Co, Cr, P, Pd, Si, Sn, Ta, Ti)、Zr-Al-Co-Ni-Cu 系でアモルファス単相の粘り 20 mm 幅薄帯を作製することができた。作製した Ni-Nb-Zr 系アモルファス薄帯は、高 Zr 濃度になるほど、X 線回折図形のハローパターンのピーク位置が低角度側にシフトする傾向が認められ、アモルファス構造の平均原子間距離が Zr 濃度に大きく依存し、高 Zr 濃度になるほど原子間距離が大きくなることが示唆される。また実用化を目指した広幅薄帯作製条件の検討を行い、Ni-Nb-Zr-Co 系については 50 mm および 100 mm 幅を有する薄帯の作製に成功した。

第4章では、単ロール液体急冷法を用いて作製した種々の Ni 基アモルファス薄帯の水素透過性能を、水素透過試験により評価した。Ni-Nb-Zr 系アモルファス薄帯では、水素分圧の平方根差と透過流量の関係から、水素の透過現象が拡散律速となっていることを確認した。図1に、Ni-Nb-Zr(-Co)系アモルファス薄帯の水素透過係数をアレニウスプロットで示す。図のように、このアモルファス薄帯では高 Zr 濃度になるほどその透過性能が向上して、Zr 濃度が 40 at% となると Pd-Ag 合金のそれを上回る高透過係数が得られた。しかし透過係数の向上と共に水素脆化も激しくなり、Zr 濃度が 50 at% では試験中の脆化のため試料が破損し、透過

係数の測定が不可能であった。そこでこの水素脆化を抑制するため、Ni-Nb-Zr 系への第 4 元素添加を試みたところ、Al、Co、Cu、P、Pd について水素透過試験が可能となり、脆化抑制効果が認められた。このうち Co を添加した Ni-Nb-Zr-Co 系については最も高い透過係数が得られ、さらに Ni-Nb-Zr-Co 系アモルファスの Ni/Nb 比を Nb リッチ側に変化させたところ、673 K において $3.0 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1/2}$ と Pd-Ag 合金の 2 倍に相当する高透過係数が得られた。この Ni-Nb-Zr-Co 系アモルファス薄帯について、不純物ガスを含む模擬ガスを用いての耐久性試験を行ったところ、

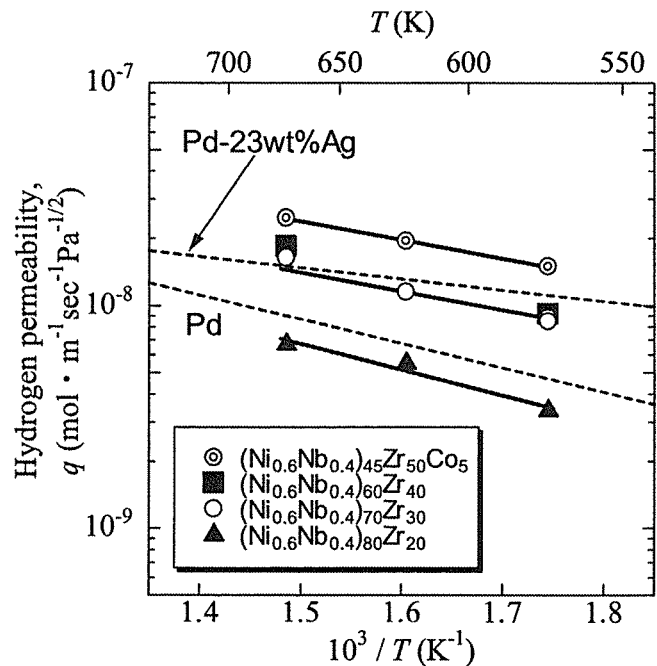


図 1 Ni-Nb-Zr(-Co)系アモルファス薄帯の水素透過係数

673 K においては試料表面にコーティングした Pd 層の拡散が原因と推察される透過流量の急激な劣化が認められ、573 K においては結晶化に起因すると思われる緩やかな劣化が認められた。一方、同様に単ロール液体急冷法で作製した Zr-Al-Co-Ni-Cu 系金属ガラス薄帯の水素透過性能を測定したところ、その透過係数は 673 K において純 Pd のそれを上回る程度であった。

第 5 章では、Ni-Nb-Zr 系水素分離膜の局所構造を解析することで、その水素透過機構の解明を試み、その高透過性能の要因を明らかにするため、水素溶解度と拡散についても個別に調査を行った。図 2 に Ni-Nb-Zr 系アモルファスの水素吸蔵前後の動径分布関数を示す。

この図より、Zr の添加により Zr-Zr 結合に起因するピークが現れ、水素吸蔵により Zr 原子間の距離が大きくなっていることがわかる。このことから、このアモルファス薄帯では、Zr 濃度の増加と共に、アモルファス中の Zr-Zr 結合が増加し、原子間距離の大きいこの Zr-Zr 結合の集合部を水素が選択的に透過することが推察される。また、水素溶解度と拡散を調査したところ、高 Zr 濃度になるほど透過性能が向上するこの傾向は、Zr 濃度の増加により、水素溶解度

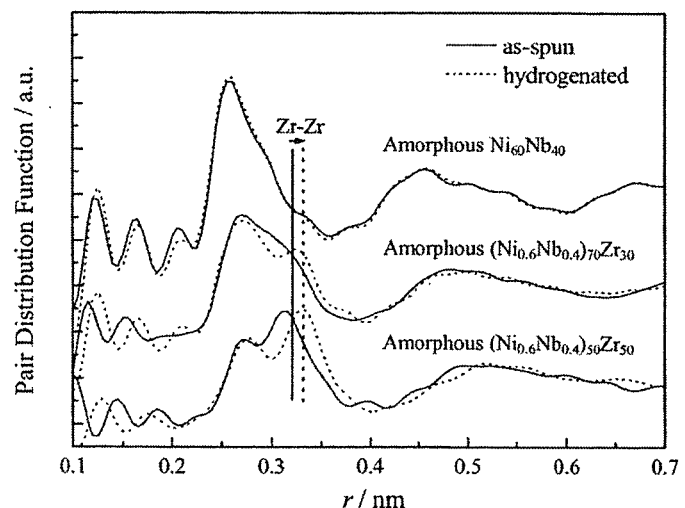


図 2 Ni-Nb-Zr(-Co)系アモルファスの水素吸蔵前後の動径分布関数

と拡散速度が共に向上することに起因するためと考察される。さらに、Ni-Nb-Zr-M 系アモルファスにおける添加元素 M の効果は、水素溶解度の低い M 原子が Zr 原子近傍に侵入することで Zr-Zr 結合部分の水素脆

化が抑制されることによると考えられる。

第6章では、複相化により高透過性能と耐水素脆性の両立が可能になるとの観点から、単ロール液体急冷法および粉末冶金法を用いた複相化水素分離膜の創製を試みた。まず単ロール液体急冷法により、高透過性能が期待される bcc 相を含んだ複相組織を有する Cu-Zr-Ti-Nb 系合金薄帯を作製することができたが、その透過性能は純 Pd よりも低く、本研究での目標値には及ばなかった。そこで、より bcc 相を多く含有する複相組織を有する薄帯を作製するため、粉末を用いて合金を予備溶製した後、単ロール液体急冷法で薄帯を作製する手法を試み、より bcc 相を多く含む Cu-Zr-Ti-Nb 系合金薄帯を作製することができた。この薄帯は Nb 濃度が 15 at% までは透過性能が向上したが、20 at% では低下し、目標値に匹敵する透過係数は得られなかった。そこで次に粉末冶金法を用いた複相化水素分離膜の作製を試み、Cu-Zr-Ti-Nb 系および Ni-Nb-Ti-Zr-Co-Cu-V,Nb,Ta 系の試料を作製することができた。図3に粉末冶金法で作製した Ni-Nb-Ti-Zr-Co-Cu-V,Nb,Ta 系試料の水素

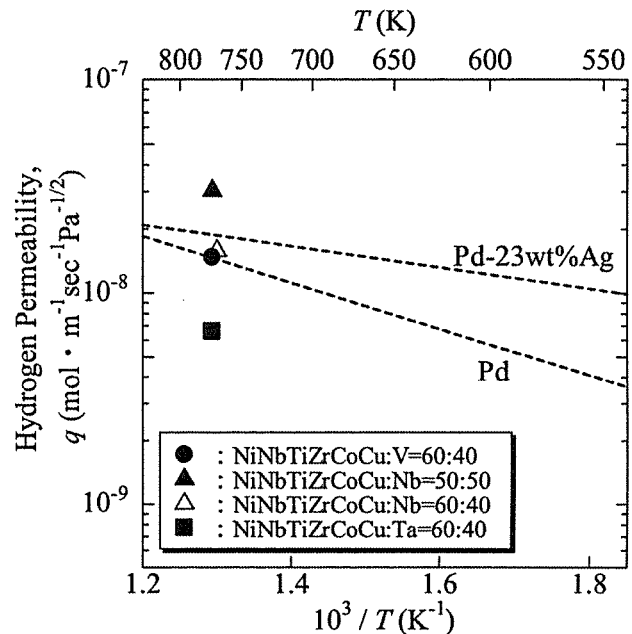


図3 粉末冶金法で作製した Ni-Nb-Ti-Zr-Co-Cu-V,Nb,Ta 系試料の水素透過係数

透過係数を示す。その透過係数はそれぞれ V、Nb、Ta の配合率が高くなるほど向上し、Nb を 50 wt% 含む Ni-Nb-Ti-Zr-Co-Cu-Nb 系の試料では 773K において Pd-Ag 合金を上回る $3.0 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1/2}$ の透過係数が得られた。

第7章では、上記の各章で得た研究成果を総括した。

以上のように本研究では、商用 Pd-Ag 合金に匹敵するような高水素透過性能を有するアモルファス/金属ガラス材料を探索した結果、単ロール液体急冷法で作製される Ni-Nb-Zr-Co 系アモルファス薄帯が最高で Pd-Ag 合金の約 2 倍に相当する優れた透過性能を示すことを見出した。また、高透過性能と耐水素脆性の両立を狙って、アモルファス/金属ガラスを用いた複相化水素分離膜の作製を試み、金属ガラスの特徴である過冷却液体領域を利用した粉末冶金法により、Ni 基金属ガラスと 5A 属金属からなる複相化水素分離膜材料を作製し、その透過性能が最大で Pd-Ag 合金を越えることを確認した。本研究で見出されたこれらの Ni 基アモルファス/金属ガラスは、Pd-Ag 合金と比べて安価なことから、水素エネルギー社会の到来により多量に必要とされる水素分離膜材料として非常に魅力的であり、Pd の代替材料として十分なポテンシャルを有していると考えられる。

論文審査結果の要旨

本研究は、来るべき水素エネルギー社会に不可欠な材料と目されている非 Pd 系水素分離膜として適用するため、高水素透過性能を有する非 Pd 系アモルファス/金属ガラスを創製し、その水素透過機構を解明することを目的としている。透過性能の目標値として、現状水素分離膜として実用化されている商用 Pd-Ag 合金の水素透過係数を取り上げ、それに匹敵する透過性能を有するアモルファス/金属ガラス材料の探索を試みた。本論文はこれらの研究結果を纏めたものであり、全体 7 章からなる。

第 1 章では、本研究の背景について概略を述べ、その後、本研究の目的を示した。

第 2 章では、本研究に用いた実験方法について説明した。

第 3 章では、単ロール液体急冷法を用いて、Ni をベースとする薄帯を種々作製し、その構造、熱的安定性、粘さを調査した。その結果、Ni-Nb-Zr 系、Ni-Nb-Zr-M 系 ($M=Al, Co, Cr, P, Pd, Si, Sn, Ta, Ti$)、Zr-Al-Co-Ni-Cu 系でアモルファス単相の粘り 20 mm 幅薄帯を作製することができた。また実用化を目指した広幅薄帯作製条件の検討を行い、50 mm および 100 mm 幅を有する薄帯の作製に成功した。

第 4 章では、単ロール液体急冷法で作製した種々の Ni 基アモルファス薄帯の水素透過性能を、水素透過試験により評価した。Ni-Nb-Zr 系アモルファス薄帯では、水素の透過現象が拡散律速となっていることを確認し、高 Zr 濃度になるほどその透過性能が向上して、Pd-Ag 合金のそれを上回る高透過係数が得られた。また水素脆化を抑制するため、Ni-Nb-Zr 系への第 4 元素添加を試み、Co 等について脆化抑制効果が認められた。Co を添加した Ni-Nb-Zr-Co 系については、Ni/Nb 比を適正化することで、673 K において $3.0 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1/2}$ と Pd-Ag 合金の 2 倍に相当する高透過係数が得られた。この Ni-Nb-Zr-Co 系アモルファス薄帯については、不純物を含む模擬ガスを用いて耐久性試験も行った。

第 5 章では、Ni-Nb-Zr 系水素分離膜の局所構造を解析することで、その水素透過機構の解明を試みた。Ni-Nb-Zr 系アモルファスの水素吸蔵前後の動径分布関数の解析から、このアモルファス薄帯では、Zr 濃度の増加と共に、アモルファス中の Zr-Zr 結合が増加し、この Zr-Zr 結合の集合部を水素が選択的に透過することが推察される。また、高 Zr 濃度になるほど透過性能が向上するこの傾向は、Zr 濃度の増加により、水素溶解度と拡散速度が共に向上することに起因するためと考察される。

第 6 章では、単ロール液体急冷法および粉末冶金法を用いた複相化水素分離膜の創製を試みた。粉末冶金法を用いた複相化水素分離膜の作製では、Cu-Zr-Ti-Nb 系および Ni-Nb-Ti-Zr-Co-Cu-V, Nb, Ta 系の試料を作製することができた。その透過係数はそれぞれ V, Nb, Ta の配合率が高くなるほど向上し、Nb を 50 wt% 含む Ni-Nb-Ti-Zr-Co-Cu-Nb 系の試料では 773 K において Pd-Ag 合金を上回る $3.0 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1/2}$ の透過係数が得られた。

第 7 章では、上記の各章で得た研究成果を総括した。

以上、要するに本論文は、単ロール液体急冷法および粉末冶金法を用いて、商用 Pd-Ag 合金に匹敵するような高水素透過性能を有する Ni 基アモルファス/金属ガラス材料を創製し、その水素透過現象のメカニズムを解明したものであり、金属工学の発展に寄与するところが大きい。

よって、本論文は博士(工学)の学位論文として合格と認める。